



**English translation of the abstract of DE 199 43 910 A1**

- 5 A multilayerd, biaxially stretched tubular film is described having the following sequence of layers:
- a) an inner layer A, containing at least one member selected from the group consisting of aliphatic (co)polyamide and partially aromatic (co)polyamide,
  - 10 b) a core layer E, consisting essentially of at least one member selected from the group consisting of aliphatic (co)polyamide and partially aromatic (co)polyamide,
  - 15 c) a outer layer G, containing at least one member selected from the group consisting of aliphatic (co)polyamide and partially aromatic (co)polyamide,
  - d) polyolefinic interlayer C having water vapor barrier properties, and being interposed between inner layer A and core layer E, wherein
  - 20 e) interlayer C is directly attached to layer A via coupling layer B and to layer E via coupling layer D, and
  - f) an interior layer F having oxygen barrier properties is interposed between outer
  - 25 layer G and core layer E.

Further described is the use of said tubular film as food package.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 43 910 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 43 910.9  
㉔ Anmeldetag: 14. 9. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

㉙ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 32 B 27/08**  
B 32 B 27/20  
B 32 B 27/28  
B 32 B 31/26  
A 22 C 13/00  
B 65 D 65/40  
B 65 D 81/34

DE 199 43 910 A 1

㉙ Anmelder:  
Wolff Walsrode Aktiengesellschaft, 29664  
Walsrode, DE

㉙ Erfinder:  
Pophusen, Dirk W., Dipl.-Ing., 29664 Walsrode, DE;  
Schröder, Nils, Dipl.-Chem. Dr., 29683 Fallingb.,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉙ Mehrschichtiger biaxial gereckter Hochbarriere-Kunststoffdarm

㉙ Beschrieben wird eine mehrschichtige, biaxial ver-  
streckte Schlauchfolie aus  
a) einer innen zum Füllgut liegenden Schicht A, die im we-  
sentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid  
und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid  
besteht,  
b) einer Kernschicht E, die im wesentlichen aus aliphati-  
schem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromati-  
schem Polyamid oder Copolyamid besteht,  
c) einer außen liegenden Schicht G, die im wesentlichen  
aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder  
teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht,  
wobei  
d) zwischen der innenliegenden Schicht A und Kern-  
schicht E eine polyolefinische Zwischenschicht C mit was-  
serdampfsperrendem Charakter liegt,  
e) die über eine haftungsvermittelnde Schicht B an die  
Schicht A und über eine haftungsvermittelnde Schicht D  
an die Schicht E direkt angebunden ist und wobei  
f) zwischen der außenliegenden Schicht G und der Kern-  
schicht E eine Zwischenschicht F mit sauerstoffsperr-  
endem Charakter liegt.  
Ebenfalls beschrieben wird deren Verwendung als Nah-  
rungsmittelhülle.

DE 199 43 910 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mehrschichtigen, biaxial gereckten, polyamidbasierenden, polyvinylidenchloridmischpolymerisat-freien (PVDC-freien) Kunststoffdarm, der eine hohe Barriere gegen Sauerstoff und Wasserdampf aufweist und insbesondere bei Langzeitlagerung auch ohne Kühlhausbedingungen Gewichtsverluste und Vergrauungseffekte des Füllguts vermeidet.

Die Umhüllungen von Brüh- und Kochwürsten müssen bekannterweise ein umfangreiches spezifisches Anforderungsprofil erfüllen um den Anwendungen in der Praxis gerecht zu werden.

Zu diesen Forderungen zählen im wesentlichen:

- hohe Festigkeit der Hüllen, so daß eine bleibende plastische Verformung der Hülle oder gar ein Aufplatzen der Hülle durch den entstehenden Innendruck beim Füllen oder Kochen nicht auftreten kann
- hohe zylindrische Form der fertigen Würste, so daß diese zum einen ein ansprechendes verkaufsförderndes Aussehen erhalten und zum anderen gut in Großpackungen wie Kartons etc. verpackt werden können.
- Prallheit der Würste, so daß ein faltenfreies Anliegen der Hülle um das Füllgut gewährleistet ist und die Wurst so ein verkaufsförderndes Aussehen erhält
- gute Verschleißbarkeit (Clipbarkeit)
- Temperaturbeständigkeit bis Sterilisationstemperatur
- sehr gute Barriereigenschaften gegen Wasserdampf zur Reduktion von Gewichtsverlusten, so daß ein Faltigwerden der Ware vermieden werden kann.
- sehr gute Barriereigenschaften gegen Sauerstoff (Reduktion von Brätvergrauung)
- hohe Bräthaftung zur Verhinderung von Geleeeabsatz zwischen Hülle und Füllgut
- leichte Schälbarkeit, gutes Anschnittverhalten
- gute Raffbarkeit hinsichtlich der verschiedenen Raffverfahren (Axialraffung, Schraubenraffung)
- gute thermische Verformbarkeit für eine gute Kranzbarkeit der Hüllen zu üblichen Kranzformen (A-, B- und C-Kränzen) sowie zu Naturformhüllen
- Unbedenklichkeit laut Lebensmittelrecht (Richtlinien EG, Bundesamt für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin BGVV, Food and Drug Administration FDA) sowie Erfüllung ökologischer Ansprüche hinsichtlich Vermeidung halogener Verbindungen und Schwermetalle.
- sichere Druckfarbenhaftung
- preiswertes Herstellverfahren

Ein- und mehrschichtige Hüllen sind seit längerem Stand der Technik. Die bisher entwickelten Hüllen konnten aber nie das komplette Anforderungsprofil erfüllen.

In der DE 28 50 181 wird eine einschichtige, biaxial verstreckte Hülle aus einer Polymermischung aus aliphatischem Polyamid und einem olefinischen Copolymer beschrieben. Durch die Zumischung des olefinischen Copolymers kann zwar eine deutliche Reduzierung der Wasserdampfpermeation erreicht werden, aber insbesondere die WasserdampfbARRIEREWIRKUNG von PVDC wird bei weitem nicht erreicht. Die unzureichende WasserdampfbARRIERE führt dazu, daß im Verlauf der Lagerzeit Gewichtsverluste infolge des Abdampfens von Wasser auftreten. Dies schmälert nicht nur den Erlös für das Wurstprodukt, sondern führt des weiteren zu faltigen, unansehnlichen Produkten.

In der japanischen Anmeldung JP 10 14 032 wird eine biaxial gereckte, coextrudierte Schlauchfolie für die Anwendung als Brüh- und Kochwurstumhüllung aus drei Polymerschichten beschrieben, wobei die äußere, dem Füllgut abgewandte Schicht, aus aliphatischem Polyamid (PA) und die innere, dem Füllgut zugewandte Schicht, aus Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren besteht. Die zwischen der äußeren und inneren Schicht angeordnete Lage aus Propylen- beziehungsweise Ethylen-basierenden Copolymeren dient als Haftvermittler. Die innere Polymerschicht aus Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren vermittelt hierbei die Bräthaftung. Gemäß einer nachfolgenden Anmeldung, GB 22 05 273, wird die Bräthaftung der innenliegenden Schicht aus linear low density-Polyethylen (LLDPE) durch eine aufwendige, auf die Innenseite des Folienschlauches wirkende Coronavorbehandlung, verbessert. Während durch diese Foliensstruktur eine gute WasserdampfbARRIERE erreicht werden kann, bemängelt der Verbraucher insbesondere Eigenschaften, wie zu hohen Weiteißwiderstand, unzureichende Bräthaftung und Oberflächenvergrauung von sauerstoff und lichtempfindlichen Füllgütern im Verlauf der Lagerzeit.

Durch die Beimischung von Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH) zum aliphatischen PA erreicht man gemäß EP-A 02 16 094 bei einschichtigen PA-Hüllen eine verbesserte Sauerstoffbarriere bei gleichzeitig hoher Durchlässigkeit von Rauchgeschmacksträgern. Durch die Zumischung von EVOH kann zwar eine deutliche Reduzierung der Sauerstoffpermeation erreicht werden, dies reicht jedoch nicht aus, um die Vergrauung der Füllgutoberfläche im Verlauf der Lagerzeit wirksam zu unterdrücken. Des weiteren führt unzureichende Thermostabilität des EVOH bei der gemeinsamen Extrusion mit PA bei höheren Temperaturen zum Vernetzen des EVOH, was den Herstellungsprozeß dieser Hülle stört. Die unzureichende WasserdampfbARRIERE führt im Verlauf der Lagerzeit zu faltigen Wurstprodukten.

In DE-A 41 41 292 wird eine einschichtige, biaxial orientierte, schlauchförmige PA-Nahrungsmittelhülle beschrieben, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid, teilaromatischen Copolyamid, säuremodifiziertem Polyolefin und Feinstpigment besteht. Während diese Folienrezeptur insbesondere auf eine ausreichende Lichtbarriere abzielt, sind die Barriereigenschaften hinsichtlich Wasserdampf und Sauerstoffpermeation unzureichend.

Die DE-A 41 28 081 beschreibt eine mehrschichtige, biaxial verstreckte Schlauchfolie, die als Kernschicht mindestens eine sauerstoffsperrende Lage aus EVOH, aromatischem oder aliphatischem (Co-)Polyamid und als innere Schicht mindestens eine wasserdampfsperrende Lage aus aliphatischem (Co-)Polyamid, umfaßt. Diese Hülle erfüllt die Forderungen nach einer guten WasserdampfbARRIERE und zeigt auch eine gute Haftung zum Füllgut. Aus dem Füllgut wird während der Lagerung jedoch Feuchtigkeit an die Kernschicht, die als Sauerstoffsperrschicht dient, weitergegeben. Da die Feuchtigkeit sich in der Kernschicht ansammelt und nicht durch die äußere Polyolefinschicht, die als Wasserdampfsperr-

schicht dient, abgegeben werden kann, wird die Barriere gegen Sauerstoff während der Lagerzeit immer schlechter. Daher ist diese Hülle für längere Lagerzeiten, insbesondere für eine Lagerung ohne Kühlung, nicht geeignet. Eine außenliegende Polyolefinschicht hat weiterhin den Nachteil, daß die Folie vor dem Bedruckvorgang z. B. einer Koronaentladung ausgesetzt werden muß, um eine ausreichende Haftung der Druckfarben zu erreichen.

In der DE-A 41 30 486 wird eine fünfschichtige, coextrudierte, biaxial verstreckte Schlauchfolie beschrieben, die aus mindestens drei Polyamid-Schichten aufgebaut ist, die die Kern-, die innere und die äußere Schicht bilden. Zwischen diesen Schichten liegen Schichten aus EVOH oder Haftvermittlern. Bei dem vorgeschlagenen Folienaufbau sollen eine oder zwei Haftvermittlerschichten, bestehend aus funktionell modifizierten Polyolefinen, als Wasserdampfbarriere wirken. Solche modifizierten Polyolefine besitzen aufgrund der funktionellen Gruppen höhere Wasserdampfdurchlässigkeiten als die entsprechenden unmodifizierten Polyolefine und erreichen daher bei gleicher Schichtdicke nicht deren Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf.

Die EP-A 04 67 039 A2 beansprucht eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle auf Basis von Polyamid, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen, einer mittleren Schicht aus Polyolefin und haftungsvermittelnder Komponente sowie einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden aufgebaut ist. Die äußere Schicht ist die eigentliche Trägerschicht der mehrschichtigen Hülle und besitzt auch die größte Dicke im Vergleich zu den beiden anderen Schichten.

Wenn die Sauerstoffbarriere der Hülle verbessert werden soll, wird die Innenschicht aus einer Mischung aus aliphatischem Polyamid und teilaromatischem Polyamid hergestellt. Da die Innenschicht jedoch als sehr dünne Schicht ausgeführt werden soll, sind hierdurch keine besonders guten Sauerstoffsperreigenschaften zu erwarten. Die mittlere Schicht, die als Wasserdampfbarriere dienen soll, besteht aus einer Mischung aus Polyolefin und haftungsvermittelnder Komponente. Bei der haftungsvermittelnden Komponente handelt es sich um ein mit funktionellen Gruppen modifiziertes Polyolefin. Da diese modifizierten Polyolefine eine höhere Wasserdampfdurchlässigkeit besitzen als die entsprechenden unmodifizierten Polyolefine, werden durch diese Beimischung die an sich guten Wasserdampfsperreigenschaften der Polyolefine verschlechtert. Weiterhin zeigt die Mittelschicht im Vergleich zu einer Schicht aus reinem Haftvermittler eine schwächere Haftung zu den Polyamidschichten, was zu Delaminationerscheinungen führen kann. Es hat sich gezeigt, daß derartige Hüllen noch immer nicht allen Anforderungen genügen. So zeigen Würste, die in derartige Hüllen abgepackt sind, insbesondere bei einer Lagerung ohne Kühlung, noch immer einen zu hohen Gewichtsverlust, eine farbliche Veränderung der Füllgutoberfläche und ein Faltigwerden der Ware nach längerer Lagerung.

In der DE-A 43 39 337 wird eine fünfschichtige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von pastösen Lebensmitteln beschrieben. Diese Schlauchfolie, insbesondere Wursthülle, auf Basis von Polyamid ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer inneren und einer äußeren Schicht aus dem gleichen Polyamidmaterial, bestehend aus wenigstens einem aliphatischem Polyamid und/oder wenigstens einem aliphatischem Copolyamid und/oder wenigstens einem teilaromatischen Polyamid und/oder wenigstens aus einem teilaromatischen Copolyamid, einer mittleren Polyolefinschicht sowie aus zwei aus dem gleichen Material bestehenden Haftvermittlerschichten aufgebaut ist. Der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids beträgt 5 bis 60%, insbesondere 10 bis 50%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden. Der Nachteil dieser Hülle ist die nicht ausreichende Barriere gegen Sauerstoff, die oftmals zu einer Farbveränderung (Vergrauung) von oxidationsempfindlichen Füllgütern wie Leberwurst führt. Teilaromatische Polyamide haben bekannterweise eine bessere Sauerstoffbarriere als aliphatische Polyamide, erreichen aber bei weitem nicht die Barriere, die Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere erreichen können.

In der EP-A 0 879 560 wird eine mehrschichtige, biaxial verstreckte Nahrungsmittelhülle mit zwei Sauerstoffbarrierschichten beschrieben. Durch die zur Erreichung ausreichender Verbundhaftung notwendige Abmischung der polyolefinischen Schicht mit Haftvermittlern, wird die Barrierefunktion dieser Schicht aufgrund der erhöhten Anzahl funktioneller Gruppen stark geschwächt. Die nach der hier beschriebenen Weise hergestellten Hüllen zeigen in der Anwendung Defizite hinsichtlich der Verarbeitung und des Barriereverhaltens insbesondere bei Langzeitlagerung auf.

Die hier zum Stand der Technik beschriebenen Folienverbunde weisen bezogen auf das oben beschriebene Anforderungsprofil in einzelnen Punkten Defizite auf. Insbesondere zeigen die im Markt bekannten Hüllen entweder Defizite hinsichtlich der wesentlichen Merkmale Wasserdampfbarriere oder Sauerstoffbarriere auf. Eine Kombination dieser Barriereigenschaften im Hinblick auf die bezüglich Langzeitlagerungen gestellten Anforderungen wurde bisher noch nicht erreicht.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine Wursthülle auf Polyamidbasis zu entwickeln, die alle einleitend aufgeführten Anforderungen erfüllt und insbesondere die Sauerstoffbarriere- und Wasserdampfbarriereigenschaften kombiniert.

Erfindungsgemäß gelang die Behebung dieses gravierenden Mangels bekannter Hüllen hinsichtlich der Barriereigenschaften durch die Bereitstellung mehrschichtiger, biaxial verstreckte Schlauchfolie aus

- a) einer innen zum Füllgut liegenden Schicht A, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht,
- b) einer Kernschicht E, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht,
- c) einer außen liegenden Schicht G, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht, wobei
- d) zwischen der innenliegenden Schicht A und Kernschicht E eine polyolefinische Zwischenschicht C mit wasserdampfsperrendem Charakter liegt,
- e) die über eine haftungsvermittelnde Schicht B an die Schicht A und über eine haftungsvermittelnde Schicht D an die Schicht E direkt angebunden ist, und wobei
- f) zwischen der außenliegenden Schicht G und Kernschicht E eine Zwischenschicht F mit sauerstoffsperrendem

Charakter liegt.

Als aliphatische Polyamide und aliphatische Copolyamide eignen sich solche Polyamide, wie sie in allgemeiner Weise im Kunststoffhandbuch 3/4 "Polyamide" Seite 22 ff., Carl Hanser Verlag München Wien, 1998 beschrieben sind. Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolyamid aus aliphatischen primären Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder ein Homopolymerisat von  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z. B. ein Polymer auf Basis von einem oder mehreren aliphatischen Diaminen und einer oder mehrerer Dicarbonsäuren und/oder einer oder verschiedener  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen. Die aliphatischen primären Diamine enthalten insbesondere 4 bis 8 C-Atome. Geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octamethylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Die aliphatischen Dicarbonsäuren enthalten insbesondere 4 bis 12 C-Atome. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure. Die  $\omega$ -Aminocarbonsäuren bzw. deren Lactame enthalten 6 bis 12 C-Atome. Ein Beispiel für  $\omega$ -Aminocarbonsäure ist die 11-Aminoundecansäure. Beispiele für Lactame sind  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Laurinlactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA66). Ein besonders bevorzugtes aliphatisches Copolyamid ist PA 6/66, das aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäureeinheiten besteht.

Polyamide mit aromatischen Komponenten werden ebenso im Kunststoffhandbuch 3/4 "Polyamide" Seite 803 ff. Carl Hanser Verlag München Wien, 1998 beschrieben. Für Extrusionszwecke kommen insbesondere teilaromatische Polyamide und Copolyamide in Frage. Bei den teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden können entweder die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur sind, oder die Diamineinheiten sind überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden. Beispiele für die erste Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide oder Copolyamide, bei denen die aromatischen Diamineinheiten aus Xylylendiamin und Phenylendiamin bestehen. Die aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten dieser Ausführungsform enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome, wie z. B. Adipinsäure, Sebazinsäure und Azelainsäure. Neben den aromatischen Diamineinheiten und den aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten können auch noch aliphatische Diamineinheiten und aromatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol-% enthalten sein. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht aus m-Xylylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Dieses Polyamid (PA-MXD6) wird z. B. von der Firma Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. unter dem Namen MX-Nylon vertrieben. Beispiel für die zweite Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide und Copolyamide, bei denen die aliphatischen Diamine gewöhnlich 4 bis 8 C-Atome enthalten. Unter den aromatischen Dicarbonsäuren sind insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure hervorzuheben. Neben den aliphatischen Diamineinheiten und den aromatischen Dicarbonsäureeinheiten können auch noch aromatische Diamineinheiten und aliphatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol% enthalten sein. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht aus Einheiten von Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Dieses Polyamid (PA6I/6T) wird z. B. von der Fa. Du Pont De Nemours unter dem Namen Selar PA vertrieben. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA6I/6T erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA-MXD6 erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 5 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%.

Die Zusammensetzung der einzelnen Schichten A, E und G kann unterschiedlich oder gleich sein. In einer besonders geeigneten Ausführungsform basieren die Schichten A und E im wesentlichen auf aliphatischen Homopolyamid PA6 und die Kernschicht E auf aliphatischem Copolyamid PA6/66. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA6I/6T erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA-MXD6 erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 5 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%.

Die Schichtdicke der innenliegenden Schicht A beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 2 und 12  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 3 und 8  $\mu\text{m}$ .

Geeignete Polyolefine sind Homopolymere von Ethylen oder Propylen oder Copolymere von linearen  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder Mischungen dieser Homopolymere oder Copolymere untereinander. Geeignet sind außerdem Metallocen-Polyolefine. Dabei handelt es sich um Polyolefine, die mit Hilfe sogenannter Metallocen-Katalysatoren hergestellt worden sind und Vorteile hinsichtlich konventionell hergestellter Polyolefine aufweisen. So zeigen diese z. B. höhere Durchstoßfestigkeiten oder auch günstigere Barriereigenschaften. Einen Überblick über Metallocen-Polyolefine geben Böhn und Fleißner in Kunststoffe 88 (1998) S. 1864–1870, Carl Hanser Verlag, München.

Die Haftvermittlerschichten B und D bestehen bevorzugt aus modifizierten Polyolefinen. Es handelt sich dabei um modifizierte Homo- und Copolymere des Ethylens oder Propylen und gegebenenfalls weiterer linearer  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 8 C-Atomen, die Monomere aus der Gruppe der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren, wie z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepropt enthalten. Weiterhin geeignet sind Copolymerisate von Ethylen und Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Propfpolymeren der genannten Monomere auf Polymere oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls mit einem Monomer der genannten Säuren pfpolymerisiert sind. Die Schichtdicken der Haftvermittlerschichten B und D liegen in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 1 und 6  $\mu\text{m}$ . Die Zusammensetzung der Schichten B D kann unterschiedlich oder gleich sein.

Die Schicht F mit sauerstoffsperrendem Charakter besteht insbesondere im wesentlichen aus durch Verseifung von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer hergestellten Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren. Der Ethylengehalt liegt dabei vorzugsweise zwischen 25 und 53 Gew.-% und insbesondere zwischen 29 und 38 Gew.-%. Die Schichtdicke der Schicht F liegt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 2 und 8  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 3 und 6  $\mu\text{m}$ .

Die Summe aller Schichtdicken der coextrudierten Hülle beträgt 30 bis 80  $\mu\text{m}$ , insbesondere 35 bis 65  $\mu\text{m}$ .

Die Hüllen weisen einen freien Schrumpfung in mindestens einer Orientierungsrichtung gemessen bei 100°C nach 15 min zwischen 5 und 25%, insbesondere zwischen 10 und 20% auf. Unter 40°C beträgt der freie Schrumpfung weniger als 3%, so daß eine ausreichende Lagerstabilität der thermofixierten Hüllen gewährleistet ist.

Die hergestellten Hüllen können in einer oder mehreren der Schichten, vorzugsweise über die Zugabe von Masterbatch, pigmentiert werden. Bevorzugt wird die äußere Schicht pigmentiert, alternativ oder zusätzlich können jedoch auch weitere Schichten, insbesondere die Kernschicht E und/oder die polyolefinische Schicht C, pigmentiert werden. Zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens und des Öffnungsverhaltens können der innenliegenden Schicht A und/oder außenliegenden Schicht G Additive zugegeben werden. Hierbei haben sich vor allem Antiblock- und Gleitadditive als geeignet erwiesen. Diese basieren z. B. auf Siliciumdioxid.

Zur Reduzierung des Einflusses von Licht auf das Füllgut, insbesondere bei nicht oder nur teilweise eingefärbten Hüllen, können einzelne Schichten mit UV-Licht-Absorbern additiviert werden. Insbesondere haben sich hier mikronisierte anorganische Pigmente wie Zinkoxide, Titandioxide, Eisenoxide oder Siliciumdioxide bewährt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das anorganische Feinstpigment mittels Masterbatch, dessen Trägermaterial mit dem Grundmaterial der Schicht kompatibel ist, in den Folienverbund eingebracht. Die Menge des Pigments liegt bei 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist deren Verwendung als Nahrungsmittelhüllen oder Hüllen für Tiernahrung. Sie eignen sich insbesondere für die Verpackung von Wurst aber auch zur Verpackung von Käse, Teigwaren und anderen pastösen oder flüssigen Nahrungsmitteln.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schlauchfolie ist dem Verarbeiter die Möglichkeit gegeben, ein Produkt herzustellen, das selbst bei extrem langen Lagerzeiten auch ohne Kühlung gar nicht oder nur in geringstem Maße Gewicht (Feuchte) durch die Hülle verliert oder von außen durch Luftsauerstoff eine Vergrauung erfährt.

Die bisher bekannten Hüllen weisen insbesondere in bezug auf die Langzeitlagerung Defizite hinsichtlich der Kombination von Sauerstoff und Wasserdampfbarriere auf. Dieses Manko wurde durch die erfindungsgemäße Schlauchfolie behoben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schlauchfolie erfolgt vorzugsweise nach dem "double bubble"- beziehungsweise nach dem "injected bubble"-Verfahren, bei dem zunächst das schlauchförmige Extrudat durch intensive Kühlung in den Festkörperzustand überführt wird und dann im weiteren Verlauf des Herstellungsverfahrens der so erhaltene dickwandige Primärschlauch (300 bis 600 µm) auf eine zur Festkörperverstreckung geeignete Temperatur wiedererwärmt wird, um anschließend zwischen zwei dicht abschließenden Walzenpaaren mittels Einschluß eines Druckluftpolsters sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung verstreckt zu werden. Die Wiedererwärmung des Primärschlaches kann in einer oder mehreren Stufen zum Beispiel mittels heißer Luft, Heißdampf, temperiertem Wasserbad und/oder Infrarot-Strahlern erfolgen. Anschließend an die erste Verstreckstufe kann in einer zweiten Blase ein definierter Rückschrumpfung (Durchmesserreduzierung) des wiederum zwischen zwei Walzenpresseuren mittels Druckluftpolster aufgeblasenen Darms zugelassen und gleichzeitig eine Nachverstreckung in Längsrichtung vorgenommen werden. Der Durchmesser des Schlauches kann durch Variation des Druckluftniveaus in der anschließend durchzuführenden Thermofixierung gesteuert werden. Mittels der Thermofixierung können exakt die anzustrebenden Schrumpfwerte des Darms über die Parameter Rückschrumpfung (Quotient aus Differenz Reckkaliber/Thermofixierkaliber zu Thermofixierkaliber), Thermofixiertemperatur und Verweilzeit eingestellt werden. Zur Erreichung einer höheren Flexibilität kann die Thermofixierung in Gegenwart von Wasser bzw. feuchter Luft erfolgen. Vor dem Aufwickeln der biaxial gereckten Schlauchfolie sollte diese ausreichend gekühlt werden um die Aktivierung von Schrumpfspannungen auf dem Wickel zu vermeiden. Die biaxial verstreckte Schlauchfolie wird in einem für Brüh- und Kochwurstanwendungen typischen Durchmesserbereich zwischen 25 und 220 mm, insbesondere zwischen 30 und 150 mm, hergestellt.

Die relevanten Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen Wursthüllen werden nach folgender Methodik ermittelt: Die Beurteilung der mit den verschiedenen Hüllen hergestellten Würste erfolgt nach der Auskühlung der fertigen Würste auf Kühlhaustemperatur. Zur Herstellung der Musterwürste wurde jeweils das gleiche standardisierte Brühwurstprüfbrät verwendet. Der Fülldruck wird spezifisch für jede Wursthülle eingestellt. Die subjektive Beurteilung der einzelnen Prüfkriterien erfolgt nach Schulnoten, d. h. von 1 = bestes Ergebnis bis 6 = schlechtestes Ergebnis.

#### Bräthaftung

Subjektive Beurteilung des am Darm anhaftenden Brätens nach Abschälen der Hülle.

#### Barriereigenschaften

Die Beurteilung der Barriereigenschaften erfolgt anhand der Beurteilung der Gewichtsverluste bei Langzeitlagerung (Dauer 6 Monate, bei 23°C, 75% r. F.), und der subjektiven visuellen Beurteilung der Farbvergrauung des Wurstbrätes an der Oberfläche.

Daneben werden die Durchlässigkeiten bezüglich Wasserdampf und Sauerstoff meßtechnisch erfaßt: Sauerstoffdurchlässigkeit in  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  gemessen bei 23°C und 75% rel. Feuchte lt. DIN 53 380; Wasserdampfdurchlässigkeit in  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  gemessen bei 23°C und 85% rel. Feuchte lt. DIN 53 122.

#### Schälbarkeit

Zur Beurteilung der Schälbarkeit wurde der Darm ausgehend von einem mit einem scharfen Messer durchgeführten Einschnitt von der Wurst abgeschält. Eine sehr gute Beurteilung setzte voraus, daß der Darm sich streifenförmig (ca. 3–5 mm breite Streifen) spiralförmig von der Wurst abschälen läßt, ohne dabei zu haken oder zu knacken. Reißt man den Darm in eine beliebige Richtung sollte er vorzugsweise wieder in die Querrichtung laufen (einreißen), keinesfalls aber zu einem bevorzugten Längsaufreißen neigen. Insbesondere das Auftreten von Delaminationen führt hier zu Abwertungen.

## Zylindrische Form

Unter der zylindrischen Form wird die Konstanz des Fertigkalibers über der Wurstlänge verstanden.  
Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

5

## Beispiele

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele wurden anhand biaxial ver Streckter Schlauchfolien, Durchmesser 60 mm, realisiert. Die aus unterschiedlichen Polymeren bestehenden Schichten der erfindungsgemäß coextrudierten Hüllen und der in den Vergleichsbeispielen eingesetzten Hüllen werden wie folgt abgekürzt:

PA 6	Polyamid	z.B.: Durethan B 40 F (Bayer AG)
CoPA	Copolyamid z.B.: PA 6/66	z.B.: Ultramid C 35 FN (BASF AG)
15	z.B.: PA 6/69	z.B.: Grilon CF62BS (Ems-Chemie)
MXD6	(teil)aromatisches Copolyamid z.B.: Poly(m-xylylenadipamid)	z.B.: Nylon MX 6007 (Mitsubishi Gas Chem.)
20	HV	polyolefinischer Haftvermittler
	z.B.: modifiziertes Polyethylen	z.B.: Admer L 2100 (Mitsui Chemicals)
	z.B.: modifiziertes Polypropylen	z.B.: Novatex AP 196 P (Mitsubishi Kasei Co.)
25		z.B.: modifiziertes LLDPE
	z.B.: modifiziertes LLDPE	z.B.: Ecsor CTR 2000 (Exxon Ltd.)
XX	Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer	z.B. EVAL LC F 101 BZ (Kuraray)
30	PO	Polyolefin mit Wasserdampfsperwirkung
	z.B.: LLDPE	z.B.: Dowlex 2045 E (Dow Chemical Co.)
35	z.B.: Polyolefin Plastomer	z.B.: Affinity PL 1881 (Dow Chemical Co.)
	z.B.: PP	z.B.: Moplen X30S (Montell)
aPA	teilaromatisches Copolyamid	
40	z.B. PA 6I/6T	z.B.: Sclar PA 3426 (Du Pont de Nemours)
MBPA	Masterbatch auf Basis Polyamid 6	z.B.: Farbmasterbatch PA weiß (Wilson Color S.A.)
45	MBPO	Masterbatch of Polyolefinbasis
	z.B.: Farbmasterbatch PO weiß (Schulman)	
AB	Antiblockmasterbatch	z.B. PA 6 mit SiO <sub>2</sub> -Antiblockausrüstung

Die in den Beispielen aufgeführten Schichtdicken der Einzelschichten beziehen sich auf die Endprodukte, d. h. die gereckten Schlauchfolien.

50

## Beispiel 1 (B.1)

Schicht A: (Innenschicht) PA6 5 µm  
 55 Schicht B: HV 2 µm  
 Schicht C: PO + 20% MBPO 15 µm  
 Schicht D: HV 2 µm  
 Schicht E: CoPA 5 µm  
 Schicht F: XX 4 µm  
 60 Schicht G: (Außenschicht) PA6 + 5% MBPA 15 µm

## Beispiel 2 (B.2)

Schicht A: (Innenschicht) PA6 + 5% AB 5 µm  
 65 Schicht B: HV 2 µm  
 Schicht C: PO 15 µm  
 Schicht D: HV 2 µm  
 Schicht E: PA 6 + 20% MXD6 5 µm

# DE 199 43 910 A 1

Schicht F: XX + 10% CoPA 6 µm  
Schicht G: (Außenschicht) PA6 + 5% aPA 15 µm

## Beispiel 3 (B.3)

Schicht A: (Innenschicht) PA6 + 5% AB 5 µm  
Schicht B: HV 2 µm  
Schicht C: PO 15 µm  
Schicht D: HV 2 µm  
Schicht E: PA6 + 20% MXD6 5 µm  
Schicht F: XX 5 µm  
Schicht G: (Außenschicht) PA6 + 5% aPA + 5% AB 15 µm

## Vergleichsbeispiel 1 (VB.1)

Folienaufbau entsprechend der EP 0 530 549

## Vergleichsbeispiel 2 (VB.2)

Folienaufbau entsprechend der EP 0 758 527

## Vergleichsbeispiel 3 (VB.3)

Folienaufbau entsprechend der DE 43 39 337

## Vergleichsbeispiel 4 (VB.4)

Folienaufbau entsprechend der EP 0 467 039

## Vergleichsbeispiel 5 (VB.5)

Folienaufbau entsprechend der EP 0 879 560 A1

Die anwendungstechnische Beurteilung der gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Hüllen ist in nachfolgenden Tabellen zusammenfaßt:



	B.1	B.2	B.3	VB.1	VB.2	VB.3	VB.4	VB.5
Bräthftung	1	1	1	5	1	1	1	2
Gewichtsverlust	1	1	1	3	3	3	4	3
Vergrauung	1	1	1	2	2	4	4	4
Schälbarkeit	1	1	1	3	1	1	2	2
zylindrische Form	1	1	1	3	1	3	4	1

	B.1	B.2	B.3	VB.1	VB.2	VB.3	VB.4	VB.5
Sauerstoffdurchlässigkeit [cm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]	3	3	2	4	4	20	25	10
Wasserdampfdurchlässigkeit [g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> ]	2	1	2	4	4	3	6	4

#### Patentansprüche

1. Mehrschichtige, biaxial verstreckte Schauchfolie aus
  - a) einer innen zum Füllgut liegenden Schicht A, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht
  - b) einer Kernschicht E, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht,
  - c) einer außen liegenden Schicht G, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid oder Copolyamid und/oder teilaromatischem Polyamid oder Copolyamid besteht, wobei
  - d) zwischen der innenliegenden Schicht A und Kernschicht E eine polyolefinische Zwischenschicht C mit wasserdampfsperrendem Charakter liegt,
  - e) die über eine haftungsvermittelnde Schicht B an die Schicht A und über eine haftungsvermittelnde Schicht D an die Schicht E direkt angebunden ist und wobei
  - f) zwischen der außenliegenden Schicht G und Kernschicht E eine Zwischenschicht F mit sauerstoffsperrendem Charakter liegt.
2. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in den Schichten A, E und G verwendeten aliphatischen Polyamiden um ein lineares Polyamid (PA) PA6, PA66, PA11, PA12, und/oder lineares Copolyamid PA6.66, PA6.6, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12 oder einer Mischung der vorgenannten Polyamide und Copolyamide handelt.
3. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schichten A, E und G verwendeten teilaromatischen Polyamide oder Copolyamide aus m-Xylylendiamin- und Adipinsäureeinheiten und/oder aus Einheiten von Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure aufgebaut sind.
4. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten A, E und G in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich sind.
5. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschichten B und D aus mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinen bestehen.
6. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polyolefinische Schicht C aus Polyethylen, Polypropylen, Etylen/Propylen-Copolymeren und/oder ethylen- oder propylen-basierenden Copolymeren oder deren Mischungen besteht.
7. Schlauchfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht F mit sauerstoffsperrendem Charakter

# DE 199 43 910 A 1

ter im wesentlichen aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer mit 25–47 Gew.-% Ethylen-Einheiten besteht.

8. Schlauchfolie nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aller Schichtdicken der coextrudierten Hülle 30 bis 80 µm, insbesondere 35 bis 65 µm beträgt.

9. Schlauchfolie nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermofixiert wurde.

10. Schlauchfolie nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der freie Schrumpf in mindestens einer Orientierungsrichtung der Hüllen gemessen bei 100° nach 15 min zwischen 5 und 25%, insbesondere zwischen 10 und 20% liegt.

11. Schlauchfolie nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere der Schichten pigmentiert sind, wobei die Pigmentierung bevorzugt über die Zugabe von Masterbatch erfolgt.

12. Verwendung einer Schlauchfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Nahrungsmittelhülle.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlauchfolie als künstliche Wursthülle oder zur Verpackung von Tiernahrung, Käse, Teigmassen und anderen pastösen oder flüssigen Nahrungsmitteln verwendet wird.